

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033788 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D06M 23/00,  
15/21, 15/564, 11/79, 11/32, B08B 17/06, C09D 7/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008280

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Juli 2003 (26.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 42 560.4 13. September 2002 (13.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CREAMIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-  
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE];  
Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus  
[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAMIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;  
Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau  
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF SELF-CLEANING SURFACES ON TEXTILE COATINGS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON SELBSTREINIGENDEN OBERFLÄCHEN AUF TEXTILEN BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing self-cleaning surfaces on coated two-dimensional textile structures. Said method comprises the following steps: i.) hydrophobic nanostructured particles are applied to a surface of a two-dimensional transfer medium; ii.) a coating material and a two-dimensional textile structure are applied to the surfaces of the transfer medium, onto which the hydrophobic nanostructured particles were applied in step i.); iii.) the composite material resulting from steps i.) to ii.) is thermally treated; and iv.) the transfer medium is removed. Also disclosed are the coated two-dimensional textile structures produced by means of the inventive method and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen Flächegebilden, wobei das Verfahren folgende Verfahrensschritte aufweist: i.) Aufbringen von hydrophoben nanostrukturierten Partikeln auf einer Oberfläche eines flächiges Transfermediums, ii.) Aufbringen einer Beschichtungsmasse und eines textilen Flächegebildes auf die Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten Partikel aufgebracht wurden, iii.) thermische Behandlung des aus den Verfahrensschritten i.) bis iii.) resultierenden Verbundstoffes und iv.) Entfernen des Transfermediums, sowie die mittels dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten beschichteten textilen Flächegebilden und deren Verwendung.

WO 2004/033788 A1

### Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf textilen Beschichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen Flächengebilden, sowie die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens  
5 hergestellten beschichteten textilen Flächengebilden und deren Verwendung.

Aus der Oberflächentechnik sind verschiedene Verfahren zur Behandlung von Oberflächen bekannt, die diese Oberflächen schmutz- und wasserabweisend ausrüsten. So ist z.B. bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche, diese Oberfläche neben  
10 hydrophoben Eigenschaften auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegtem Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3,354,022; C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of Botany 79 (1997), 667).

15 Dass Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn sie strukturiert sind, schon bei sehr kleinen Neigungswinkeln abrollen, allerdings ohne die Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von A. A. Abramson in Chimia i Shisn russ. 11, 38 und 1994 in der japanischen Patentanmeldung JP 07328532 A beschrieben.

20 Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von  $> 1$  und eine Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in  
25 der Natur, beispielsweise auf einem Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Blattoberfläche einer Lotuspflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen  $\mu\text{m}$  voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 16  
30 (2000), 5754 von Masashi Miwa et al., der beschreibt, dass Kontakt- und Abrollwinkel mit zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert. Eines Haftvermittlers bedient sich auch die  
5 Offenlegungsschrift DE 100 22 246 A1.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. DE 197 15 906 A1 beschreibt, dass perfluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen, oder Copolymere aus Polytetrafluorethylen mit  
10 Perfluoroalkylvinylethern hydrophobe Oberflächen erzeugen, die strukturiert sind und ein geringes Anhaftvermögen gegenüber Schnee und Eis aufweisen. In JP 11171592 wird ein wasserabweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die schmutzabweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines  
15 Metallalkoxids bzw. eines Metallchelates aufweist. Zur Verfestigung dieses Films muss das Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen von oberhalb 400 °C gesintert werden. Dieses Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche unbeschädigt und verzugsfrei auf Temperaturen von oberhalb 400 °C aufgeheizt werden können.

20

In neuerer Zeit ist versucht worden, selbstreinigende Oberflächen auch auf Textilien bereitzustellen. Es wurde gefunden, dass beispielsweise durch Aufbringen von hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren auf Textilien selbstreinigende Oberflächen erzeugt werden können. Die hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren werden hierbei unter Einwirkung eines Löse-  
25 mittels in die Polymermatrix der Textilfaser eingebunden.

In DE 101 18 348 werden Polymerfasern mit selbstreinigenden Oberflächen beschrieben, bei denen die selbstreinigende Oberfläche durch

- Einwirken eines Lösemittels, welches strukturbildende Partikel aufweist,
- 30 • Anlösen der Oberfläche der Polymerfasern durch dieses Lösemittel,
- Anheften der strukturbildenden Partikel an die angelöste Oberfläche und
- Entfernen des Lösemittels

erhalten wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass beim Verarbeiten der Polymerfasern (Spinnen, Stricken, etc.) die strukturbildenden Partikel und damit die Struktur, welche die selbstreinigende Oberfläche bewirkt, beschädigt werden kann oder unter Umständen sogar ganz verloren gehen kann und damit der Selbstreinigungseffekt ebenfalls  
5 verloren geht.

In DE 101 18 346 werden textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial A und einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind, beschrieben, die durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden, erhalten werden. Der Nachteil dieses Verfahrens  
15 beruht allerdings auf einer sehr aufwändigen Veredelung der Textiloberflächen. Bei diesem Prozess ist es nötig, dass das Lösemittel genau auf das Basismaterial der Textilien abgestimmt werden muss. Bei Kleidungsstücken liegen in der Regel aber Mischgewebe vor, wodurch diese Abstimmung zusätzlich kompliziert wird. Bei ungenauer Abstimmung der Lösemittel kann es zur Zerstörung von Teilen des Kleidungsstückes kommen. Eine Behandlung der  
20 textilen Oberflächen ist also vor dem Schneiden nötig.

In DE 101 35 157 wird ein Verfahren zur Beschichtung von Textilien während eines chemischen Reinigungsvorgangs beschrieben, bei dem strukturbildende Partikel dem Reinigungsmittel zugegeben werden. Als Reinigungsmittel werden relativ gesundheitsbedenkliche organische Lösemittel, wie z.B. Trichlorethylen oder Perchlorethylen, vorgeschlagen, deren Verwendung zu einer mechanischen Verankerung der Partikel an der Struktur der Textilien führt.  
25

Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen sind  
30 aufwändig und vielfach nur begrenzt einsetzbar. So sind Prägetechniken unflexibel, was das Aufbringen von Strukturen auf verschieden geformte, dreidimensionale Körper oder Flächengebilden mit und ohne Gewebereinlagen betrifft. Zur Erzeugung planer, großflächiger Bahnenware, besonders für Bahnenware mit Gewebereinlage, fehlt heute noch eine geeignete

Technologie. Verfahren, bei denen strukturbildende Partikel mittels eines Trägers - wie beispielsweise eines Klebers oder Binders - auf Oberflächen aufgebracht werden, haben den Nachteil, dass Oberflächen aus verschiedenen Materialkombinationen erhalten werden, die z.B. bei Wärmebelastung unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, was zu einer Beschädigung der Oberfläche führen kann. Starkes Biegen oder Knicken kann zu Rissen in solchen Oberflächen aus verschiedenen Materialkombinationen führen, weshalb so hergestellte Produkte als Abdeckfolien oder Planen, weniger geeignet sind, da diese sich den Konturen der abzudeckenden Gegenstände zumindest zum Teil anpassen sollten. Beschichtungen für textile Flächengebilde konnten bisher nicht permanent wasserabweisend oder gar selbstreinigend ausgerüstet werden.

Es war deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen Flächengebilden bereitzustellen, wobei die erhaltenen beschichteten textilen Flächengebilde möglichst rissfrei gebogen oder geknickt werden können. Bei der Herstellung beschichteter textiler Flächengebilde soll daher außer auf die Beschichtung selbst auf die Verwendung von Klebern, Bindern, Haftvermittlern und weiteren zusätzlichen Materialien verzichtet werden, um so die Flexibilität der beschichteten textilen Flächengebilde zu erhalten. Des weiteren soll auf eine Prägetechnik bzgl. der Erzeugung der selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen Flächengebilden verzichtet werden, da entsprechende Techniken erst am Anfang ihrer Entwicklung stehen und hohe Investitionen vonnöten wären. Das Aufbringen der Partikel auf die Oberfläche der beschichteten textilen Flächengebilde soll des weiteren nicht durch einen aufwändigen nachgeschalteten Verfahrensschritt, wie z.B. durch Aufbringen der Partikel, bei dessen Prozess die Oberfläche des beschichteten textilen Flächengebildes mit Hilfe eines Lösemittels vorübergehend angelöst wird, um so eine Haftung der Partikel an der Oberfläche zu erreichen, erfolgen. Aufgabe dieser Erfindung war es daher auch, den Verfahrensschritt des Aufbringens der Partikel in ein Verfahren gemäß dem Stand der Technik zu integrieren. Des weiteren war die Aufgabe der Erfindung die Partikel dauerhaft an bzw. in der Oberfläche des beschichteten textilen Flächengebildes zu verankern, um so eine Dauerhaftigkeit der selbstreinigenden Oberflächen zu erzielen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich beschichtete textile Flächengebilde mit einer selbstreinigenden Oberfläche herstellen lassen, indem man in einem ersten Verfahrensschritt

die Partikel auf zumindest einer Oberfläche eines flächigen Transfermediums aufbringt, in einem weiteren Verfahrensschritt eine Beschichtungsmasse und ein textiles Flächengebilde auf die Oberfläche des Transfermediums, auf die im ersten Verfahrensschritt die Partikel aufgebracht worden sind, aufbringt. Anschließend erfolgt eine thermische Behandlung des auf  
5 diese Weise hergestellten Verbundstoffes und die Entfernung des Transfermediums. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich beschichtete textile Flächengebilde, die eine dauerhaft selbstreinigende Oberfläche aufweisen, herstellen. Die hydrophoben nanostrukturierten Partikel können in ausreichender Anzahl und Dichte fest in bzw. an die Oberfläche der Beschichtungsmasse eingebunden werden. Dies ist in besonderem Maße  
10 überraschend, da die Beschichtungsmasse in aller Regel hydrophil ist und eine Anbindung der hydrophoben Partikel nicht zu erwarten war.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen Flächengebilden, wobei das Verfahren  
15 folgende Verfahrensschritte aufweist:

- i.) Aufbringen von hydrophoben nanostrukturierten Partikeln auf einer Oberfläche eines flächigen Transfermediums,
- ii.) Aufbringen einer Beschichtungsmasse und eines textilen Flächengebildes auf die Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben  
20 nanostrukturierten Partikel aufgebracht wurden,
- iii.) thermische Behandlung des aus den Verfahrensschritten i.) bis ii.) resultierenden Verbundstoffes und
- iv.) Entfernen des Transfermediums.

25 Ebenfalls sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung beschichtete textile Flächengebilde, die auf der Beschichtungsfläche hydrophobe nanostrukturierte Partikel aufweisen, und deren Verwendung für die Herstellung von Bekleidung, technische Textilien und Geweben des textilen Bauens.

30 Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind beschichtete textile Flächengebilde mit selbstreinigenden Eigenschaften, die (Gewebe-)Einlagen aufweisen können, zugänglich. Die Erzeugung der selbstreinigenden Eigenschaften erfolgt bei diesem Verfahren ohne einen weiteren Materialauftrag, wie beispielsweise eines Binders oder Klebstoffs, – abgesehen von

den Partikeln selber. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass auf einen nachgeschalteten Veredelungsprozess der beschichteten textilen Flächengebilden verzichtet werden kann. Auf diese Art und Weise lassen sich beschichtete textile Flächengebilde mit selbstreinigenden Eigenschaften herstellen, die weiterhin eine gute Flexibilität bzgl. Knicken und Biegen gegenüber den beschichteten textilen Flächengebilden gemäß dem Stand der Technik aufweisen. Als besonders vorteilhaft erweist sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren für nahezu beliebig große Flächen von textilen Flächengebilden eingesetzt werden kann. Des weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise durch eine zeitlich nachgeschaltete Rückseitenbeschichtung auch für eine beidseitige Ausrüstung des beschichteten textilen Flächengebildes mit selbstreinigenden Eigenschaften angewandt werden. Die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Beschichtungen vorzugsweise Kunststoffoberflächen sind, in die die Partikel direkt verankert und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden sind.

Das Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen Flächengebilden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Verfahren folgende Verfahrensschritte aufweist:

- i.) Aufbringen von hydrophoben nanostrukturierten Partikeln auf einer Oberfläche eines flächiges Transfermediums,
- ii.) Aufbringen einer Beschichtungsmasse und eines textilen Flächengebildes auf die Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten Partikel aufgebracht wurden,
- iii.) thermische Behandlung des aus den Verfahrensschritten i.) bis ii.) resultierenden Verbundstoffes und
- iv.) Entfernen des Transfermediums.

In dem Verfahrensschritt i.) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hydrophobe nanostrukturierte Partikel auf eine Oberfläche eines flächigen Transfermediums aufgebracht. Die Oberfläche des Transfermedium weist vorzugsweise hydrophobe Eigenschaften auf. Mit abnehmender Hydrophobie des Transfermediums wird eine gleichmäßige Verteilung der nanostrukturierten hydrophoben Partikel, und damit auch ein gleichmäßiger Übertrag auf die

Beschichtung des textilen Flächengebildes, zunehmend schwieriger und ist bei hydrophilen Transfermedien nahezu unmöglich. Bevorzugt wird als Transfermedium ein Kaschierpapier, besonders bevorzugt ein silikonisiertes oder anderweitig hydrophobiertes Kaschierpapier eingesetzt.

5

Als hydrophobe nanostrukturierte Partikel können in dem Verfahrensschritt i.) des erfindungsgemäßen Verfahrens solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Mineralien, Aluminiumoxid, Silikaten, hydrophob modifizierte Kieselsäuren, Metalloxiden, Mischoxiden, Metallpulvern, Pigmenten oder Polymeren, aufweisen.

10 Besonders bevorzugt können die Partikel Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Fällungskieselsäuren (Sipernate<sup>®</sup>), pyrogene Kieselsäuren (Aerosile<sup>®</sup>) oder pulverförmige Polymere, wie z.B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE, sein. Besonders bevorzugt werden als hydrophobe Partikel hydrophobierte Kieselsäuren eingesetzt.

15

Vorzugsweise werden hydrophobe nanostrukturierte Partikel in dem Verfahrensschritt i.) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,01 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,02 µm bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,05 µm bis 30 µm aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich im

20 Suspensionsmedium aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,02 µm bis 100 µm zusammenlagern.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die in dem Verfahrensschritt i.) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten hydrophoben nanostrukturierten Partikel eine strukturierte

25 Oberfläche aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich, also im Bereich von 1 nm bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 nm bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, auf der Oberfläche aufweisen. Unter Feinstruktur werden Strukturen verstanden, die Höhen, Zacken, Spalten, Grate, Risse, Hinterschnitte, Kerben und/oder Löcher in den genannten Abständen und

30 Bereichen aufweisen. Solche nanostrukturierte Partikel weisen vorzugsweise zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, pyrogene Mischoxide oder Oxide, wie Titandioxid oder Zirkoniumdioxid, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder pulverförmige Polymeren, auf.



Die hydrophoben Eigenschaften der in dem Verfahrensschritt i.) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobe Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z.B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane und/oder der Disilazane behandelte Partikel. Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Beispiele für hydrophobe Partikel sind z.B. Aerosil® VPR 411, Aerosil® VP LE 8241 oder Aerosil® R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z.B. Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®.

Die hydrophoben nanostrukturierten Partikel werden vorzugsweise als Suspension auf das Transfermedium aufgetragen, dies kann beispielsweise durch Aufsprühen oder Rakeln, insbesondere mittels eines Streichrakels, erfolgen. Diese Suspension weist vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% an Partikeln bezogen auf die Suspension auf.

Als organisches Lösemittel wird vorzugsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Butylacetat, Toluol, Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dekalin oder ein bei Raumtemperatur flüssiger Alkohol, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Ethanol als Alkohol eingesetzt. Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die verwendete Suspension eine Mischung dieser organischen Lösemittel aufweist.

Nach dem Aufbringen der hydrophoben nanostrukturierten Partikel wird vorteilhafterweise das Suspensionsmedium der partikelauweisenden Suspension durch Verdampfung oder Verflüchtigung entfernt, wobei das Verdampfen oder Verflüchtigen durch den Einsatz erhöhter Temperaturen oder durch den Einsatz von Unterdruck bzw. Vakuum beschleunigt werden kann.

In dem Verfahrensschritt ii.) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Beschichtungs-

masse und das textile Flächengebilde auf die Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten Partikel aufgebracht worden sind, aufgebracht.

- 5 Die Beschichtungsmasse weist vorzugsweise zumindest ein Polymer, ausgewählt aus Polyvinylchlorid, Polyurethan, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (ABS), Polychloropren, als Suspension allein oder zusammen mit einer reaktiven Monomermischung, die nach einer Reaktion zumindest eines der zuvor genannten Polymere bildet, auf, bevorzugt handelt es um eine reaktive Paste, besonders bevorzugt um ein für die jeweilige Anwendung
- 10 gut geeignetes, käufliches Produkt, wie z.B. Beschichtungsmassen aus den Produktserien Impraperm<sup>®</sup> (Bayer AG), Impranil<sup>®</sup> (Bayer AG), Baystal<sup>®</sup> (Polymer Latex GmbH), Plectol<sup>®</sup> (Polymer Latex GmbH), Liopur<sup>®</sup> (Synthopol Chemie), Larithane<sup>®</sup> und Laripur<sup>®</sup> (beide Novotex Italien). Bevorzugt weist die Beschichtungsmasse hydrophile Eigenschaften auf.
- 15 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Verfahrensschritt ii.) zunächst die Beschichtungsmasse auf die Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten Partikel aufgebracht worden sind, aufgetragen und anschließend das textile Flächengebilde auf diese Beschichtungsmasse aufgebracht.

20

- In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Verfahrensschritt ii.) zunächst die Beschichtungsmasse auf die Oberflächen des textilen Flächengebildes aufgetragen und anschließend dieser Verbund auf die Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten Partikel
- 25 aufgebracht worden sind, aufgebracht, wobei die Beschichtungsmasse sich zwischen dem partikelaufliegenden Transfermedium und dem textilen Flächengebilde befindet.

- Die Beschichtungsmasse kann in beiden genannten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels dem Fachmann gängigen Verfahren aufgebracht werden. Bevorzugt erfolgt das Aufbringen der Beschichtungsmasse auf die Oberfläche des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) bereits die Partikel aufgebracht worden sind, bzw. auf das textile Flächengebilde mittels einer Walzenbeschichtung.
- 30

In Verfahrensschritt iii.) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine thermische Behandlung des aus den Verfahrensschritten i.) bis ii.) resultierenden Verbundstoffes. Dieser Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens dient vorzugsweise zur Härtung der Beschichtungsmasse.

5

In Verfahrensschritt iv.) wird vorzugsweise das Transfermedium von der Beschichtungsmasse abgezogen und anschließend aufgerollt. Das Transfermedium kann auf diese Weise mehrmals, bevorzugt 2 bis 15 mal für dieses erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Für jeden neuen Einsatz ist vorzugsweise, um sicherzustellen, dass die aufgetragene Beschichtungsmasse während des Härtens gleichmäßig einen Lotus-Effekt übernimmt, eine erfindungsgemäße Neuausrüstung vonnöten.

10

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in einem nachgeschalteten Prozessschritt auch die Beschichtung einer zweiten Oberfläche, z.B. der Rückseite, des textilen Flächengebildes erfolgen. Hierfür werden die Verfahrensschritte i.) bis iv.) für die Rückseitenoberfläche des bereits auf einer Oberfläche erfindungsgemäß beschichteten textilen Flächengebildes durchgeführt.

15

Gegenstand dieser Erfindung sind des weiteren beschichtete textile Flächengebilde, die auf zumindest einer Beschichtungsfläche hydrophobe nanostrukturierte Partikel aufweisen, bevorzugt werden diese beschichteten textilen Flächengebilde mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt.

20

Diese erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde weisen vorzugsweise an bzw. in ihrer Oberfläche hydrophobe nanostrukturierte Partikel auf, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Mineralien, Aluminiumoxid, Silikaten, Kieselsäuren, vorzugsweise hydrophob modifizierte Kieselsäuren, Metalloxiden, Mischoxiden, Metallpulvern, Pigmenten oder Polymeren, aufweisen. Besonders bevorzugt können die Partikel Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Fällungskieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren (Aerosile®) oder pulverförmige Polymere, wie z.B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE, sein. Besonders bevorzugt weisen die beschichteten textilen Flächengebilde als hydrophobe nanostrukturierte Partikel Kieselsäuren auf.

25

30

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde hydrophobe nanostrukturierte Partikel auf, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,01 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,02 µm bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,05 µm bis 30 µm aufweisen. Sie können auch Partikel, die sich in dem  
5 Suspensionsmedium aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,02 µm bis 100 µm zusammenlagern, aufweisen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Partikel der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde eine strukturierte Oberfläche aufweisen. Vorzugsweise weisen die Partikel  
10 eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich, also im Bereich von 1 nm bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 nm bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, auf der Oberfläche auf. Unter Feinstruktur werden Strukturen verstanden, die Höhen, Zacken, Spalten, Grate, Risse, Hinterschnitte, Kerben und/oder Löcher in den genannten Abständen und Bereichen aufweisen. Solche nanostrukturierte Partikel weisen vorzugsweise  
15 zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure oder pyrogenen Oxiden, wie Titandioxid oder Zirkoniumdioxid, bzw. Mischoxiden, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder pulverförmige Polymeren, auf.

Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde können aber auch hydrophobe Partikel aufweisen, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z.B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane und/oder der Disilazane  
25 behandelte Partikel. Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobisierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Beispiele für hydrophobe Partikel sind z.B. Aerosil® VPR 411, Aerosil® VP LE 8241 oder Aerosil® R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z.B. Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat,  
30 vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®.

Die Oberflächen der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde weisen vorzugsweise eine Lage mit Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, mit

einer mittleren Höhe von 0,02 bis 25  $\mu\text{m}$  und einem maximalen Abstand von 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$  und/oder einem maximalen Abstand von 10  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 0,03 bis 4  $\mu\text{m}$  und/oder einem maximalen Abstand von 4  $\mu\text{m}$  auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Oberflächen der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  und einem maximalen Abstand von 1  $\mu\text{m}$  auf. Unter dem Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung eines Partikels zur nächsten höchsten Erhebung eines direkt benachbarten anderen Partikels verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Die Benetzung von Körpern und damit die selbstreinigende Eigenschaft lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von  $0^\circ$  bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner  $125^\circ$  gemessen. Die vorliegenden Oberflächen der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilden mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer  $130^\circ$  auf, bevorzugt größer  $140^\circ$  und ganz besonders bevorzugt größer  $145^\circ$  auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche dann besonders gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal  $10^\circ$  aufweist, weshalb die Oberflächen der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilden vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von kleiner  $10^\circ$ , vorzugsweise kleiner  $7^\circ$  und ganz besonders bevorzugt kleiner  $6^\circ$  aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschrittswinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird als Fortschrittswinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen

beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Selbstreinigungseffekt.

- 5 Die Oberflächen der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilden mit selbst-reinigenden Eigenschaften weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als  
10 der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße beschichtete textile Flächengebilde weisen an ihrer Oberfläche Partikel mit einer unregelmäßigen, luftig-zerklüfteten Feinstruktur auf, die vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis in den Feinstrukturen von größer 1,  
15 besonders bevorzugt größer 1,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied zwischen den Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden, und den Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden, schematisch verdeutlicht. Die Figur Fig. 1 zeigt die Oberfläche eines erfindungsgemäß beschichteten textilen Flächengebildes, das  
20 einen Partikel **P** aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels, der aus der Oberfläche des beschichteten textilen Flächengebildes **X** herausragt, einen Beitrag zur Erhebung leistet, und der maximalen Breite **mB**, die im  
25 Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung **E** der Erhebungen, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden ist, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

- 30 Es ist vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der hydrophoben nanostrukturierten Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel, nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Beschichtung des textilen Flächengebildes eingedrückt werden. Die Oberfläche des beschichteten textilen Flächengebildes weist deshalb bevorzugt hydrophobe nanostrukturierte

Partikel auf, die mit von 10 bis 90 %, bevorzugt von 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche der Beschichtung des textilen Flächengebildes verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus der Beschichtung des textilen Flächengebildes herausragen.

- 5 Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Beschichtung des textilen Flächengebildes verbunden sind. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen.
- 10 Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche des erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebildes herausragt, weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf. Es sei explizit daraufhingewiesen, dass die Partikel des erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebildes keine kugelige Form aufweisen dürfen.

15

Die beschichteten textilen Flächengebilde weisen hydrophobe nanostrukturierte Partikel als Erhebungen vorzugsweise auf allen beschichteten Oberflächen, bevorzugt jedoch nur auf einer Seite des beschichteten textilen Flächengebildes auf. In einer weiteren Ausführungsform des beschichteten textilen Flächengebildes befinden sich die hydrophoben nanostrukturierten

20 Partikel nur in Teilbereichen aller Seiten der Oberfläche, bevorzugt jedoch nur auf einer Seite der Oberfläche.

Die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde können für die Herstellung von Bekleidung, insbesondere für die Herstellung von Schutzbekleidung, Regenbekleidung und

25 Sicherheitsbekleidung mit Signalwirkung, technische Textilien, insbesondere für die Herstellung von Abdeckplanen, Zeltplanen, Schutzabdeckungen LKW-Planen, und Geweben des textilen Bauens, insbesondere für die Herstellung von Sonnenschutzdächer, wie beispielsweise Markisen, Sonnensegel, Sonnenschirme, verwendet werden.

- 30 Die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde lassen sich beispielsweise für die Herstellung von Textilien zum persönlichen Bekleidungszwecke, für die Herstellung von Textilien für Schutzbekleidungen und Materialien des textilen Bauens verwenden. Solche erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde können beispielsweise auf

Gebäuden oder Fahrzeugen aufgebracht werden, so dass diese ebenfalls selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde können aber auch beispielsweise im Bereich des textilen Bauens für die Herstellung von Markisen oder Sonnenschutzdächer, sowie für Abdeckplanen, LKW-Planen, Zeltplanen oder Schutzabdeckungen verwendet werden. Die vorgenannten Planen sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Regenoberbekleidung und mit Signalwirkung eingefärbte Sicherheitsbekleidung sind bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde.

- Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäßen beschichteten textilen Flächengebilde näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

**Beispiel 1:**

- Es wurde eine 10 Gew.-%ige Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in einem Lösemittel hergestellt. Diese Suspension wurde mittels eines Pumpsprays auf ein Kraft-Kaschierpapier (der Firma SCA Flex Pack Papers GmbH, Mannheim) aufgetragen. Der Aerosil-Anteil auf dem vorbehandelten Kaschierpapier betrug 5 g/m<sup>2</sup>. Nach dem Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur wurde LARITHANE AL 227 – eine aliphatische Polyurethandispersion der Firma Novotex Italien – mittels eines Filmziehrakels mit einer Schichtdicke von 50 µm auf das vorbehandelte Kaschierpapier aufgetragen. In die noch feuchte Oberfläche der Polyurethanbeschichtung wurde ein Trikotgewebe aus einem Polyamidgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) einkaschiert. Die Polyurethanbeschichtung wurde bei einer Temperatur von 150 °C 2 Minuten lang thermisch gehärtet und anschließend das Kaschierpapier entfernt.

**Tabelle 1: Versuchsparameter und Charakterisierungsergebnisse zu Beispiel 1**

Versuch	Lösemittel	Fortschrittswinkel	Rückzugswinkel
1.1	Ethanol, vergällt	152,3°	149,6°
1.2	Isopropanol, rein	149,9°	149,0°

**Beispiel 2:**

- Es wurde eine 10 Gew.-%ige Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in vergälltem Ethanol



hergestellt. Diese Suspension wurde mittels eines Pumpsprays auf ein Kraft-Kaschierpapier (der Firma SCA Flex Pack Papers GmbH, Mannheim) aufgetragen. Der Aerosil-Anteil auf dem vorbehandelten Kaschierpapier betrug  $5 \text{ g/m}^2$ . Nach dem Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur wurde eine Polyurethandispersion gemäß der Tabelle 2 mittels eines

5 Filmziehrakels mit einer Schichtdicke von  $50 \text{ }\mu\text{m}$  auf das vorbehandelte Kaschierpapier aufgetragen. In die noch feuchte Oberfläche der Polyurethanbeschichtung wurde ein Trikotgewebe aus einem Polyamidgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) einkaschiert. Die Polyurethanbeschichtung wurde bei einer Temperatur von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  2 Minuten lang thermisch gehärtet und anschließend das Kaschierpapier entfernt.

10

**Tabelle 2: Versuchsparameter zu den Beispielen 2 und 3**

Versuch	Polyurethandispersion	
	Bezeichnung	Typ
2.1 / 3.1	Larithane AL 227	Aliphatisch
2.2 / 3.2	Laripur SH1020 in Methylethylketon/Dimethylformamid	
2.3 / 3.3	Impranil ENB-03	Aromatisch
2.4 / 3.4	Larithane MA 80	Aromatisch

Die Charakterisierung der beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell und ist für alle vier Versuche mit +++ protokolliert. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich

15 nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel liegt unterhalb von  $10^\circ$ .

### Beispiel 3:

Es wurde eine 1,3 Gew.-%ige Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in vergälltem Ethanol hergestellt. Diese Suspension wurde mittels eines Treibmittelsprays, das als Treibmittel ein

20 Propan/Butan-Gemisch aufweist, auf ein Kraft-Kaschierpapier (der Firma SCA Flex Pack Papers GmbH, Mannheim) aufgetragen. Der Aerosil-Anteil auf dem vorbehandelten Kaschierpapier betrug  $5 \text{ g/m}^2$ . Nach dem Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur wurde eine Polyurethandispersion gemäß der Tabelle 2 mittels eines Filmziehrakels mit einer Schichtdicke von  $50 \text{ }\mu\text{m}$  auf das vorbehandelte Kaschierpapier aufgetragen. In die noch

25 feuchte Oberfläche der Polyurethanbeschichtung wurde ein Trikotgewebe aus einem Polyamidgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH)

einkaschiert. Die Polyurethanbeschichtung wurde bei einer Temperatur von 150 °C 2 Minuten lang thermisch gehärtet und anschließend das Kaschierpapier entfernt.

Die Charakterisierung der beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell  
5 und ist für alle vier Versuche mit +++ protokolliert. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel liegt unterhalb von 10°.

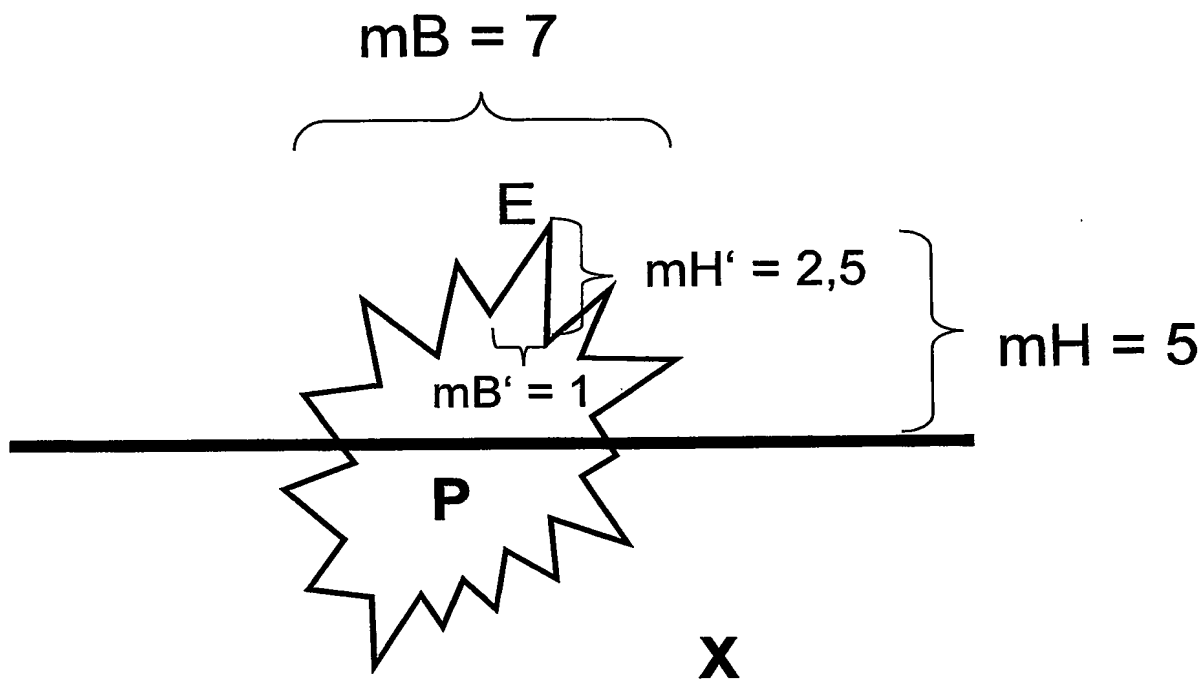
**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf beschichteten textilen  
Flächengebilden,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verfahren folgende Verfahrensschritte aufweist:
  - i.) Aufbringen von hydrophoben nanostrukturierten Partikeln auf einer Oberfläche eines  
flächigen Transfermediums,
  - ii.) Aufbringen einer Beschichtungsmasse und eines textilen Flächengebildes auf die  
10 Oberflächen des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben  
nanostrukturierten Partikel aufgebracht wurden,
  - iii.) thermische Behandlung des aus den Verfahrensschritten i.) bis ii.) resultierenden  
Verbundstoffes und
  - iv.) Entfernen des Transfermediums.  
15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Transfermedium eine hydrophobe Oberfläche aufweist.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Transfermedium ein Kaschierpapier ist.
4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel eingesetzt werden, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,01 µm bis  
100 µm aufweisen.
5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel eingesetzt werden, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 µm bis  
50 µm aufweisen.

6. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Partikel ausgewählt aus Mineralien, Aluminiumoxid, Silikaten, hydrophob  
modifizierte Kieselsäuren, Metalloxiden, Mischoxiden, Metallpulvern, Pigmenten oder  
5 Polymeren eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel nach einer Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe  
10 der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane hydrophobe Eigenschaften  
aufweisen.
8. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die Beschichtungsmasse hydrophile Eigenschaften aufweist.
9. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Beschichtungsmasse Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer  
20 (ABS), Polychloropren oder Polyurethan aufweist.
10. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in Verfahrensschritt ii.) zunächst die Beschichtungsmasse auf die Oberfläche des  
25 Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten  
Partikel aufgebracht worden sind, aufgetragen und anschließend das textile  
Flächengebilde auf diese Beschichtungsmasse aufgebracht wird.
11. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass in Verfahrensschritt ii.) zunächst die Beschichtungsmasse auf die Oberfläche des  
textilen Flächengebildes aufgetragen und anschließend dieser Verbund auf die Oberfläche  
des Transfermediums, auf die in Verfahrensschritt i.) die hydrophoben nanostrukturierten

Partikel aufgebracht worden sind, aufgebracht wird, wobei die Beschichtungsmasse sich zwischen dem partikelaufweisenden Transfermedium und dem textilen Flächengebilde befindet.

- 5 12. Beschichtete textile Flächengebilde,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass diese auf zumindest einer Beschichtungsoberfläche hydrophobe nanostrukturierte  
Partikel aufweist.
- 10 13. Beschichtete textile Flächengebilde gemäß Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass diese nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11  
hergestellt wird.
- 15 14. Verwendung des beschichteten textilen Flächengebildes hergestellt nach einem Verfahren  
gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Herstellung von Bekleidung,  
technische Textilien und Geweben des textilen Bauens.
- 20 15. Verwendung des beschichteten textilen Flächengebildes gemäß Anspruch 14 für die  
Herstellung von Regenbekleidung und Sicherheitsbekleidung mit Signalwirkung.
16. Verwendung des beschichteten textilen Flächengebildes gemäß Anspruch 14 für die  
Herstellung von Sonnenschutzdächer.
- 25 17. Verwendung des beschichteten textilen Flächengebildes gemäß Anspruch 14 für die  
Herstellung von Abdeckplanen, Zeltplanen, Schutzabdeckungen und LKW-Planen.

**Fig. 1**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08280

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M23/00 ✓ D06M15/21 ✓ D06M15/564 ✓ D06M11/79 ✓ D06M11/32 ✓  
B08B17/06 ✓ C09D7/02 ✓

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M B08B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 101 35 157 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 6 February 2003 (2003-02-06) claims	12
X	DE 100 22 246 A (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15) column 2, line 49 - line 61 column 4, line 16 - column 8, line 5 column 9, line 8 - line 15 column 11, line 22 - line 36; claims	12-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2004

Date of mailing of the international search report

26/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08280

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10135157	A	06-02-2003	DE	10135157 A1	06-02-2003
			WO	03008697 A2	30-01-2003
DE 10022246	A	15-11-2001	DE	10022246 A1	15-11-2001
			EP	1153987 A2	14-11-2001
			JP	2002038102 A	06-02-2002
			US	2002016433 A1	07-02-2002



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08280

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M23/00 D06M15/21 D06M15/564 D06M11/79 D06M11/32  
B08B17/06 C09D7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M B08B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

P,A	DE 101 35 157 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Ansprüche	12
-----	--	----

X	DE 100 22 246 A (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15) Spalte 2, Zeile 49 - Zeile 61 Spalte 4, Zeile 16 - Spalte 8, Zeile 5 Spalte 9, Zeile 8 - Zeile 15 Spalte 11, Zeile 22 - Zeile 36; Ansprüche	12-17
---	---	-------

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10135157	A	06-02-2003	DE	10135157 A1	06-02-2003
			WO	03008697 A2	30-01-2003
DE 10022246	A	15-11-2001	DE	10022246 A1	15-11-2001
			EP	1153987 A2	14-11-2001
			JP	2002038102 A	06-02-2002
			US	2002016433 A1	07-02-2002